

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275380

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

C09B 31/072

B41J 2/01

B41M 5/00

C07D251/50

C07D251/52

C07D251/54

C09B 62/09

C09D 11/00

(21)Application number : 2001-077754

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.2001

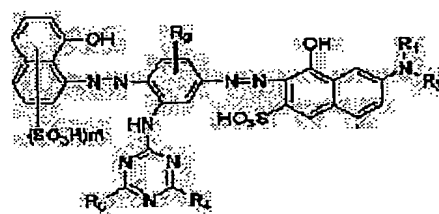
(72)Inventor : ONO HIROAKI  
Tabei TATSU  
NANBA SHINICHI  
SHIRASAKI YASUO  
KITAYAMA HIROKAZU

## (54) WATER-SOLUBLE DISAZO COMPOUND, WATER-BASED BLACK INK COMPOSITION AND COLORED MATTER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a disazo compound having high solubility in water, stable during a long-term storage and giving an ink composition containing the same which gives a printed image excellent in light resistance, ozone resistance, water resistance and color rendering properties.

SOLUTION: There are provided a water-soluble disazo compound represented by general formula 1 (wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each independently hydrogen or an alkyl, alkanoyl, hydroxyalkyl, optionally substituted phenyl, benzoyl or benzyl group; R<sup>3</sup> is hydrogen or an alkyl, alkoxyl, alkoxyalkoxy, carboxy, or sulfo group; R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are each independently a substituted or unsubstituted amino group, a hydroxy group or chlorine, and m is 1 or 2) and its salt.



(1)

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275380

(P2002-275380A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 9 B 31/072		C 0 9 B 31/072	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 7 D 251/50	D 4 H 0 5 6
C 0 7 D 251/50		251/52	D 4 J 0 3 9
251/52		251/54	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-77754(P2001-77754)

(22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 大野 博昭

東京都板橋区小豆沢3-11-7

(72) 発明者 田部井 達

埼玉県北本市東間8-90-50

(72) 発明者 難波 晋一

東京都北区志茂3-17-2

(72) 発明者 白崎 康夫

埼玉県大宮市南中野61-7

(72) 発明者 北山 弘和

埼玉県大宮市北袋町2-336-322

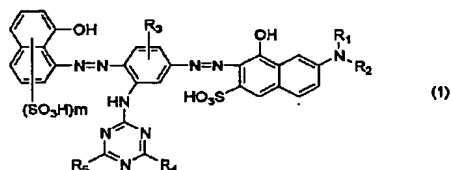
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性ジスアゾ化合物、水性ブラックインク組成物および着色体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 水への溶解性が高く、長期の保存に対し安定であり、かつこれを含むインク組成物は印字した画像の耐光性、耐オゾン性、耐水性および演色性に優れているジスアゾ化合物の提供。

【解決手段】 一般式1



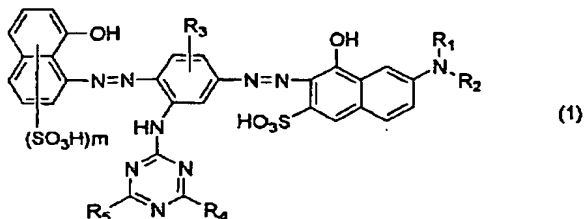
(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は独立に水素、アルキル基、アルカノイル基、ヒドロキシアルキル基、置換されてよいフェニル基、ベンゾイル基またはベンジル基を、R<sub>3</sub>は水素、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、カルボキシル基またはスルホン酸基を、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は独立に置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基または塩素を、mは1または2を表す。) の水溶性ジスアゾ化合物またはその塩。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

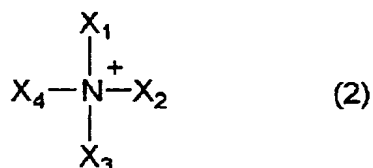
【化1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルカノイル基、ヒドロキシアリル基、置換されていてもよいフェニル基、ベンゾイル基またはベンジル基を、 $R_3$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアリル基、カルボキシル基、またはスルホン酸基を、 $R_4$ 、 $R_5$ はそれぞれ独立に置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換の水酸基または塩素原子をそれぞれ表し、 $m$ は1または2を表す。)で表される水溶性ジスアゾ化合物またはその塩。

【請求項2】 塩がリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩または一般式(2)

【化2】



(式中、 $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシアリル基またはヒドロキシアリル基を表す。)で表されるアンモニウム塩である請求項1のジスアゾ化合物の塩。

【請求項3】 一般式(1)において、 $R_1$ が水素原子、 $R_2$ が水素原子、置換されてよいフェニル基、ベンゾイル基またはベンジル基であり、 $R_3$ が水素原子、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、カルボキシル基またはスルホン酸基であり、 $R_4$ 、 $R_5$ がそれぞれ独立にアミノ基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のピリジニウム基、置換もしくは非置換のベンジルアミノ基、置換基としてカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基を1~2個有してもよいアルキルアミノ基、炭素数1~4のアルコキシ基を1~2個有してもよいジアルキルアミノ基、モルホリノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、置換もしくは非置換の第4級アンモニウム基、またはシクロヘキシルアミノ基、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基、置換もしくは非置換のフェノキシ基、ベンジルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基または塩素原子であり、 $m$ が2である請求項1又は2に記載のジスアゾ化合物またはその塩。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項に記載のジスアゾ化合物またはその塩を含むことを特徴とする水性ブラックインク組成物。

【請求項5】 請求項1ないし3のいずれか1項に記載のジスアゾ化合物またはその塩、又は請求項4に記載の水性ブラックインク組成物で着色された着色体。

【請求項6】 着色がプリンタによりなされた請求項5の着色体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水溶性ジスアゾ化合物、水性ブラックインク組成物および着色体に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種カラー記録法の中で、その代表的方法の一つであるインクジェットプリンタによる記録方法において、インクの各種吐出方式が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料(紙、フィルム、布帛等)に付着させ記録を行うものである。この方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為、音の発生がなく静かであり、また小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及しつつあり、今後も大きな伸長が期待されている。この中で、コンピューターのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンタによりカラーで記録するには、一般にはイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色のインクによる減法混色で表現される。CRTディスプレイ等のR、G、Bによる加法混色画像を減法混色画像で出きるだけ忠実に再現するには、使用するインクの色相及び鮮明性が重要である。又、インク組成物は長期の保存に対し安定であり、プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性、耐オゾン性等の堅牢度に優れている事が求められている。このため、特公昭62-37070号、特公昭61-18947号、特開昭55-151071号、特開昭57-36693号、特開昭62-156177号、特開平1-197580号、特開平8-245894号など、多くの技術が公開されているが、市場の要求を完全に満足するには至っていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は水に対する溶解性が高く、長期間保存した場合でも安定であり、かつ印字された画像の濃度が高く、しかも耐オゾン性、耐光性、耐水性に優れた、人に対してより安全性の高い黒色の水溶性ジスアゾ化合物およびそれを含有するインク組成物を提供する事を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、

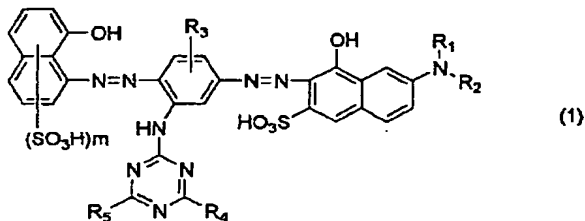
(3)

3

(1) 下記一般式 (1)

【0005】

【化3】

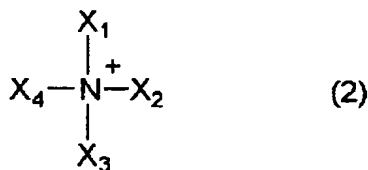


【0006】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルカノイル基、ヒドロキシアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ベンゾイル基またはベンジル基を、 $R_3$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、カルボキシル基、またはスルホン酸基を、 $R_4$ 、 $R_5$ はそれぞれ独立に置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換の水酸基または塩素原子をそれぞれ表し、 $m$ は1または2を表す。)で表される水溶性ジスアゾ化合物またはその塩。

(2) 塩がリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩または一般式 (2)

【0007】

【化4】



【0008】(式中、 $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはヒドロキシエトキシアルキル基を表す。)で表されるアンモニウム塩である請求項1のジスアゾ化合物の塩。

(3) 一般式 (1) において、 $R_1$ が水素原子、 $R_2$ が水素原子、置換されてよいフェニル基、ベンゾイル基またはベンジル基であり、 $R_3$ が水素原子、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、カルボキシル基またはスルホン酸基であり、 $R_4$ 、 $R_5$ がそれぞれ独立にアミノ基、置換もしくは非置換のアニリノ基、置換もしくは非置換のピリジニウム基、置換もしくは非置換のベンジルアミノ基、置換基としてカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基を1~2個有してもよいアルキルアミノ基、炭素数1~4のアルコキシ基を1~2個有してもよいジアルキルアミノ基、モルホリノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、置換もしくは非置換の第4級アンモニウム基、またはシクロヘキシルアミノ基、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基、置換もしくは非置換のフェノキシ基、ベンジルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基または塩素原子であり、

4

$m$ が2である請求項1又は2に記載のジスアゾ化合物またはその塩。

【0009】(4) 請求項1ないし3のいずれか1項に記載のジスアゾ化合物またはその塩を含むことを特徴とする水性ブラックインク組成物。

(5) 請求項1ないし3のいずれか1項に記載のジスアゾ化合物またはその塩、又は請求項4に記載の水性ブラックインク組成物で着色された着色体。

(6) 着色がプリンタによりなされた請求項5の着色体。に関する。

尚、本発明においてことわりが無い限りスルホン酸基及びカルボキシル基は遊離酸の形で表す。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明を詳細に説明する。

【0011】一般式 (1) において、アルキル基の例はメチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、第二ブチル、第三ブチル等であり、好ましくはメチル、エチルである。アルコキシ基の例はメトキシ、エトキシ、 $n$ -プロポキシ、 $i$ -プロポキシ、 $n$ -ブトキシ、 $i$ -ブトキシ、第二ブトキシ、第三ブトキシ等であり、好ましくはメトキシ、エトキシである。メトキシが特に好ましい。アルコキシアルコキシ基の例はメトキシメトキシ、メトキシエトキシ、メトキシプロポキシ、メトキシブトキシ、エトキシメトキシ、エトキシエトキシ、エトキシプロポキシ、エトキシブトキシ、 $n$ -プロポキシプロポキシ、 $i$ -プロポキシブトキシ、 $n$ -プロポキシブトキシ等であり、好ましくはメトキシエトキシまたはエトキシエトキシである。アルカノイル基の例はアセチル、 $n$ -プロピオニル、 $i$ -プロピオニル、ヒドロキシアセチル、2-または3-ヒドロキシ- $n$ -プロピオニルまたはブチロイル等であり、アセチルまたは $n$ -プロピオニルが好ましい。アルコキシアルカノイル基の例はメトキシプロピオニル、エトキシプロピオニルである。置換されていてもよいフェニル基、ベンゾイル基またはベンジル基の置換基の例は(C1~C4)-アルキル基、(C1~C4)-アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、水酸基、ハロゲン、スルホン酸基またはカルボキシル基等であり、スルホン酸またはカルボキシル基は塩の形でよい。非置換またはスルホン酸基、カルボキシル基で置換されたフェニル、ベンゾイルまたはベンジル基が好ましい。ハロゲンはフッ素、塩素、臭素または沃素であり、塩素および臭素が好ましい。

【0012】上記において置換もしくは非置換のアミノ基の例は、アミノ基、置換もしくは非置換のアニリノ基、置換もしくは非置換のピリジニウム基、置換もしくは非置換のベンジルアミノ基、置換基としてカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基を1~2個有してもよいアルキルアミノ基、炭素数1~4のアルコキシ基を1~2個有してもよいジアルキ

(4)

5

ルアミノ基、モルホリノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、置換もしくは非置換の第4級アンモニウム基、シクロヘキシルアミノ基等であり、置換もしくは非置換の水酸基の例は、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基、置換もしくは非置換のフェノキシ基、ベンジルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等である。

【0013】置換もしくは非置換のアニリノ基の例は、アニリノ基、4-ブチルアニリノ基、4-オクチルアニリノ基、3-スルホアニリノ基、4-スルホアニリノ基、3, 5-ジスルホアニリノ基、2-カルボキシアニリノ基、3, 5-ジカルボキシアニリノ基、4-ヒドロキシ-3-カルボキシアニリノ基等である。置換もしくは非置換のピリジニウム基の例は、3-カルボキシピリジニウム基、4-メチルピリジニウム基、3-カルバモイルピリジニウム基、4-スルホピリジニウム基等である。置換もしくは非置換のベンジルアミノ基の例は、ベンジルアミノ基、4-メチルベンジルアミノ基、4-クロルベンジルアミノ基等である。置換基としてカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基を1～2個有してもよいアルキルアミノ基やジアルキルアミノ基の例は、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、n-ブチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-スルホエチルアミノ基、カルボキシメチルアミノ基、ジ(カルボキシメチル)アミノ基、1, 2-ジカルボキシプロピルアミノ基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ基、2-ヒドロキシプロピルアミノ基等である。置換もしくは非置換の第4級アンモニウム基の例は、トリメチルアミノ基、トリエチルアミノ基、1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)\*

化合物No.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
2-1	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
2-2	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
2-3	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
2-4	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
2-5	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
2-6	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
2-7	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
2-8	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
2-9	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> OH
2-10	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>

【0019】一般式(1)で表されるジスアゾ化合物は、例えば次のようにして製造する事が出来る。例えば一般式(3)

【0020】

【化5】

\* -オクタン基等である。

【0014】炭素数1～4のアルコキシ基の例は、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等である。置換もしくは非置換のフェノキシ基の例はフェノキシ基、4-カルボキシフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-スルホフェノキシ基等である。

【0015】本発明の式(1)の化合物の塩は、無機または有機陽イオンの塩である。通常な無機塩は、特にアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩である。好ましい無機塩としては、リチウムおよびナトリウムの塩であり、同じく有機塩としては、一般式(2)で表されるアンモニウム塩があげられる。

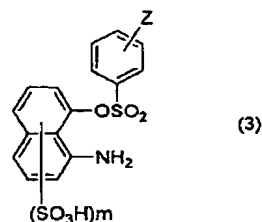
【0016】(C1～C4)アルキル基の例は前記と同じものであり、ヒドロキシ(C1～C4)アルキル基の例はヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基等であり、ヒドロキシエトキシ

(C1～C4)アルキル基の例はヒドロキシエトキシメチル基、2-ヒドロキシエトキシエチル基、3-ヒドロキシエトキシプロピル基、2-ヒドロキシエトキシプロピル基、4-ヒドロキシエトキシブチル基、3-ヒドロキシエトキシブチル基、2-ヒドロキシエトキシブチル基等である。

【0017】一般式(2)のアンモニウム塩の具体例を表1に示す。

【0018】表1

一般式(2)において;



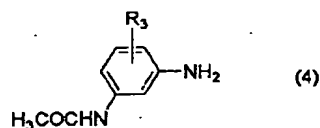
【0021】(式中Zは例えば水素原子、(C1～C4)アルキル基等であり、ベンゼン環の任意の場所に置換できる。mは1または2であり、基(-SO<sub>3</sub>H)は

(5)

塩の形で使用もできる) で表される化合物をジアゾ化し一般式 (4)

【0022】

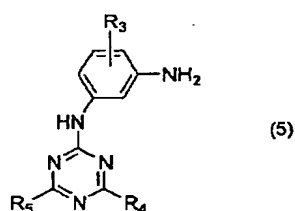
【化6】



【0023】または一般式 (5)

【0024】

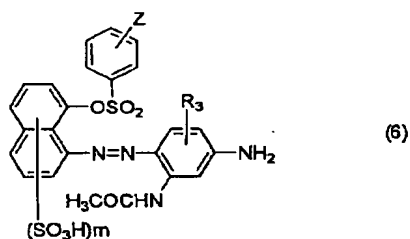
【化7】



【0025】(式中、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は前記と同じ意味を有する。) で表される化合物とカップリング反応させることにより一般式 (6)

【0026】

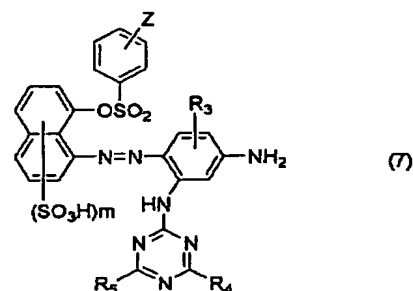
【化8】



【0027】または一般式 (7)

\* 【0028】

【化9】

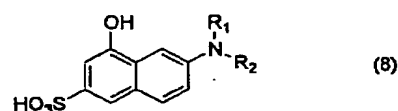


10

【0029】(式中、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、m、Zは前記の意味を有する) で表されるモノアゾ化合物が得られる。このカップリング反応は、好ましくは水性媒体中通常0~60℃、pH2~12において、特に好ましくは5~30℃、pH3~8において実施される。次に、一般式 (6) または一般式 (7) で表されるモノアゾ化合物をジアゾ化し、一般式 (8)

【0030】

【化10】



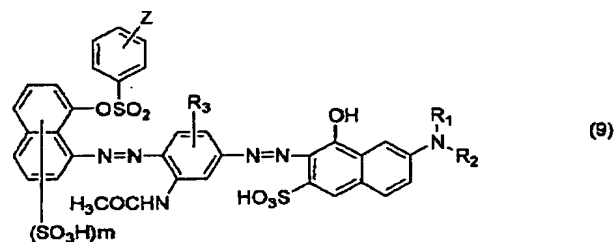
【0031】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は前記の意味を有する。) で表される化合物にカップリング反応させることにより一般式 (9)

【0032】

【化11】

30

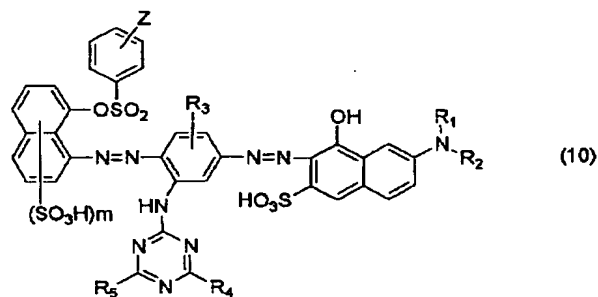
\*



【0033】または、一般式 (10)

【0034】

【化12】



50

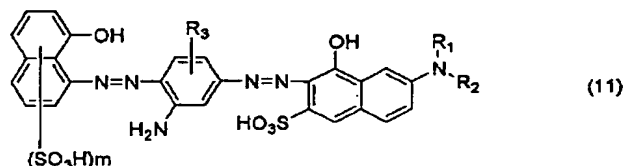
【0035】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、

(6)

9

m、Zは前記の意味を有する)で表されるジスアゾ化合物が得られる。このカップリング反応は好ましくはpH 7～12、特に好ましくは8～10において実施される。

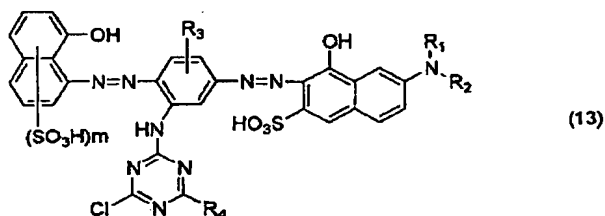
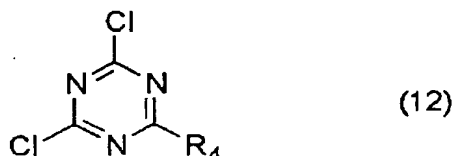
【0036】一般式(10)の化合物の加水分解による一般式(1)の製造もそれ自体公知の方法で実施される。有利には水性アルカリ性媒体中で加熱する方法であり、例えば一般式(10)の溶液に水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを加えpHを好ましくは10以上としたのち、通常20～150℃の温度、好ましくは30 \* 10



【0039】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、mは前記の意味を有する)で表されるアミノジスアゾ化合物が得られる。一般式(11)で表される化合物を、一般式(12)

【0040】

【化14】



【0043】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、mは前記の意味を有する)で表される化合物が得られる。この縮合反応は、好ましくは水性媒体中通常10～60℃、好ましくは20～50℃、pH2～10、好ましくはpH 4～8において実施される。更に、一般式(13)で表される化合物を、一般式R<sub>5</sub>-H(式中、R<sub>5</sub>は前記の意味を有する)で表される化合物と縮合反応させることにより、一般式(1)で表される黒色のジスアゾ化合物を得ることが出来る。この縮合反応は通常60～100℃、好ましくは70～95℃、pH3～12、好ましくはpH5～11において実施される。また、一般式

(1)で表される化合物は、次の方法によっても製造することが出来る。即ち、一般式(4)で表される化合物をジアゾ化し、一般式(8)で表される化合物にカップ

\*～100℃の温度に加熱することによって実施される。加熱後、反応溶液のpH値は10～12に維持され、一般式(1)で表される黒色のジスアゾ化合物を得る。

【0037】一般式(9)で表される化合物も一般式(10)で表される化合物の時と同様に加水分解反応を行うことにより(更に酸性下での加水分解反応を行うのが望ましい場合もある。)、一般式(11)

【0038】

【化13】

【0041】(式中、R<sub>4</sub>は前記の意味を有する)で表される化合物と縮合反応させることにより、一般式(13)

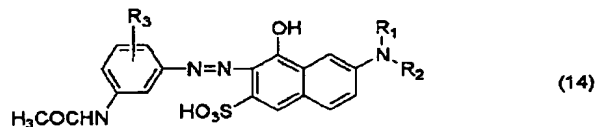
20 【0042】

【化15】

リング反応させることによって一般式(14)

【0044】

【化16】



【0045】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は前記の意味を有する)で表されるモノアゾ化合物が得られる。ついで一般式(14)で表される化合物を水性酸性媒体中で加熱して加水分解し、アセチル基を脱離させる。この加水分解は例えば、一般式(14)の溶液に塩酸または硫酸を加えてpHを1以下とした後、通常20～150℃の温

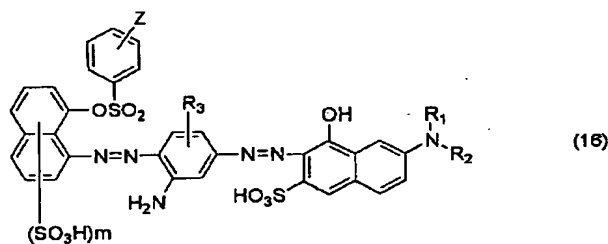
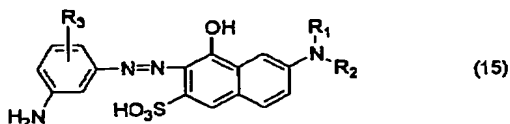
50

(7)

度、好ましくは70～100℃の温度に加熱することによって実施され、一般式(15)

【0046】

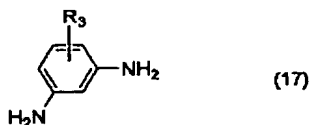
【化17】



【0049】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、m、Zは前記の意味を有する)で表されるジスアゾ化合物が得られる。一般式(16)で表される化合物を、一般式(12)で表される化合物と縮合反応させ、更に一般式R<sub>5</sub>-H (式中R<sub>5</sub>は前記の意味を有する)で表される化合物と縮合反応させることにより、一般式(10)で表されるジスアゾ化合物が得られる。最後に前述した一般式(10)で表される化合物の加水分解により、一般式(1)で表される黒色のジスアゾ化合物を得ることが出来る。なお、一般式(3)で表される化合物は対応するヒドロキシアミノスルホン酸を常法によりベンゼンスルホンルハライド誘導体、好ましくはベンゼンスルホンルクロライド誘導体と反応させることにより得ることができる。また、一般式(5)で表される化合物は、塩化シアヌル

【0050】

【化19】



【0051】(式中、R<sub>3</sub>は前記の意味を有する)で表される化合物、一般式R<sub>4</sub>-H (式中、R<sub>4</sub>は前記の意味を有する)で表される化合物、一般式R<sub>5</sub>-H (式中、R<sub>5</sub>は前記の意味を有する)で表される化合物と任意の順序で縮合反応させることによって得られる。なお、一般式(17)で表される化合物の代わりに、一般式(18)

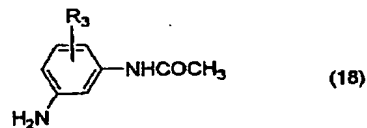
【0052】

【化20】

【0047】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は前記の意味を有する)で表されるアミノモノアゾ化合物が得られる。この一般式(15)で表される化合物に、一般式(3)で表される化合物のジアゾニウム塩をカップリング反応させることにより、一般式(16)

【0048】

【化18】



【0053】(式中、R<sub>3</sub>は前記の意味を有する)で表される化合物を使用してもよいが、この場合には最後にアセチル基を加水分解反応により脱離させる必要がある。

【0054】最終的に、本発明による一般式(1)で表されるジスアゾ化合物またはその塩(以下断りの無い限りジスアゾ化合物またはその塩を単にジスアゾ化合物と記す。)は、鉱酸の添加により遊離酸の形で単離する事ができ、これから水または酸性化した水による洗浄により無機塩を除去する事が出来る。次に、この様にして得られる低い塩含有率を有する酸型色素は、水性媒体中で水酸化物および/または炭酸塩、例えばLiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>またはK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>または前記一般式(2)で表されるアミンにより中和することにより対応する塩の溶液とすることが出来る。好ましいアミンとしては、例えばアンモニア、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチル-N-エタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチルアミン、ジ-2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチルアミンおよびトリ-2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチルアミン等があげられる。

【0055】一般式(1)で表されるジスアゾ化合物は、天然及び合成繊維材料との混紡品の染色に適しており、さらにはこれら染料は、筆記用インクおよび記録用液の製造に著しく適している。

【0056】一般式(1)で表される本発明のジスアゾ化合物の反応液は、記録用インク組成物の製造に直接使用する事が出来る。しかし、これを反応液から単離し、



(8)

13

乾燥、例えばスプレー乾燥させ、次にインク組成物に加工することもできる。最終製品の記録用インク組成物は、一般式(1)で表される本発明のジスアゾ化合物を水溶液中に通常0.1~20重量%、より好ましくは1~15重量%、更に好ましくは2~10重量%程度含有する。本発明のインク組成物には、水溶性有機溶剤0~30重量%、インク調製剤0~5重量%含有していても良い。

【0057】本発明の水性インク組成物は、前記の一般式(1)で表されるジスアゾ化合物を水または水性溶媒(水溶性有機溶剤含有水)に溶解したものである。この水性インク組成物をインクジェットプリンタ用のインクとして使用する場合、ジスアゾ化合物としては金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量が少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は例えば1重量%(対色素原体)以下程度である。無機物の少ないジスアゾ化合物を製造するには、例えば逆浸透膜による方法等の通常の方法で、脱塩処理すればよい。

【0058】本発明で使用する水溶性有機溶剤の具体例としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1~C4アルカノール、N,N-ジメチルホルムアミドまたはN,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、ε-カプロラクタム、2-ピロリドン、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オンまたは1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素類、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトンまたはケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、エチレングリコール、1,2-または1,3-プロピレングリコール、1,2-または1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の(C2~C6)アルキレン単位を有するモノマー、オリゴマーまたはポリアルキレングリコールまたはチオグリコール、グリセリン、ヘキサ-1,2,6-トリオール等のポリオール(トリオール)、エチレングリコールモノメチルエーテルまたはエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はジエチレングリコールモノエチルエーテル又はトリエチレングリコールモノメチルエーテル又はトリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの(C1~C4)アルキルエーテル、γ-ブチロラクトンまたはジメチルスルホキシド等があげられる。

【0059】本発明の組成物において、水溶性有機溶剤として好ましいものはN-メチルピロリジン-2-オ

14

ン、モノ、ジまたはトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジメチルスルホキシドであり、より好ましくはN-メチルピロリジン-2-オン、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシドである。

【0060】インク調製剤としては、例えば防錆防微剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などがあげられる。防錆防微剤としては、例えば無水酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン等があげられる。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを8.0~11.0の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトなどがあげられる。水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化されたベンゾフェノンまたはスルホン化されたベンゾトリアゾール等であり、水溶性高分子化合物としては、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等であり、染料溶解剤は、例えば尿素、ε-カプロラクタム、エチレンカーボネート等があり、界面活性剤は、例えばアニオン系、カチオン系、ノニオン系等の公知の界面活性剤等である。本発明のインク組成物は前記した各薬剤を任意の順序で混合することにより調製される。又、必要により、混合後濾過工程により狭雑物を除去してもよい。

【0061】本発明の着色体は前記の本発明の化合物で着色されたものである。着色されるべきものとしては、特に制限無く、例えば紙、繊維や布(セルロース、ナイロン、羊毛等)、皮革、カラーフィルター用基材等があげられるがこれらに限定されない。着色法としては、例えば浸染法、捺染法、スクリーン印刷等の印刷法、インクジェットプリンタによる方法等があげられるが、インクジェットプリンタによる方法が好ましい。

【0062】一般式(1)で表される化合物の1種以上を含有する記録用液は、印捺、複写、マーキング、筆

(9)

15

記、製図、スタンプ、または記録法、特にインクジェット印捺法における使用に適する。この場合、水、日光、オゾンおよび摩擦に対する良好な耐性を有する高品質のブラック印捺物が得られる。一般式(1)で表されるジスアゾ染料に、イエロー、マゼンタ等の染料を配合することによって、ブラック色調を好みのものにすることもできる。本発明の一般式(1)で示される化合物(ジスアゾ染料)は、特にインクジェット光沢紙における一層高い耐光性と耐オゾン性を有する。また、人に対する安全性も高い。

【0063】本発明によるインクは貯蔵中沈澱の分離が生じず、さらに本発明によるインクをインクジェット印捺において使用する場合噴射器の閉塞が生じない。本発明によるインクをインクジェット印捺機において比較的長い時間一定の再循環下または断続的にインクジェット印捺機を中間的遮断下で使用する場合、本発明によるインクの物理的性質の変化も生じない。

【0064】

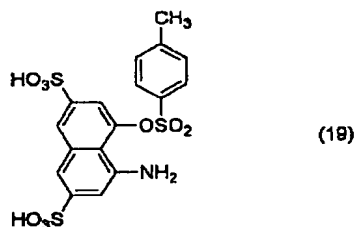
【実施例】以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り重量基準である。

【0065】実施例1

(1) 水700部中に式(19)の化合物90.1部を弱酸性で溶解後、5~10℃とし、35%塩酸79.4部、亜硝酸ナトリウム13.8部を添加しジアゾ化した。

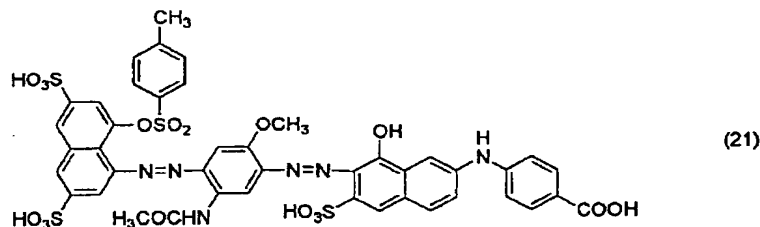
【0066】

【化21】



(19)

【0067】次いで、得られた式(19)のジアゾ懸濁\*



(21)

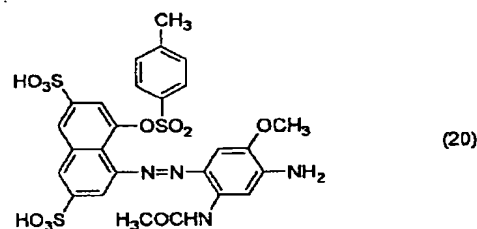
【0071】(3) 上記(2)で得られた式(21)の化合物10.0部を水200部に懸濁し、加熱して90℃に調整する。次いで、水酸化ナトリウムを加えpH11.0に調整後、90~95℃、pH10.5~11.0で6時間加熱し、加水分解する。このあと冷却し、塩

16

\* 液を水350部中3-アミノ-4-メトキシアセトアニリド36.3部の懸濁液に10~20℃の温度で約2時間かけて滴下した。この滴下の間、カップリングのpH値を炭酸ナトリウムの添加で6.5~7.5に保持した。滴下後、更に10~25℃で一晩pH6.5~7.5で攪拌しカップリング反応を完結させた。このあと70℃まで加熱し、35%塩酸でpHを3.5~4.0とした後、濾過単離して乾燥する事により式(20)の化合物を108.7部得た。

10 【0068】

【化22】



(20)

20 【0069】(2) 上記(1)で得られた式(20)の化合物35.2部を水350部に溶解し、そして亜硝酸ナトリウム4.4部を添加した溶液を4.5%塩酸50部中に15~20℃にて滴下しジアゾ化した。次いで、得られた式(20)のジアゾ懸濁液を7-(4'-カルボキシフェニル)アミノ-1-ヒドロキシナフタレン-3-スルホン酸(以下、これをCFガンマー酸とする)19.4部のアルカリ性水溶液に15~25℃で滴下した。滴下中はカップリングのpH値を炭酸ナトリウムにてpH8.5~9.5に保持した。滴下終了後、更に15~25℃で3時間、pH8.5~9.5で攪拌しカップリング反応を完結させた。このあと塩化ナトリウムを加え塩析を行い、濾過単離して式(21)の化合物を得た。

【0070】

【化23】

酸を加えてpH7.0に中和後、塩化ナトリウムを加えて塩析を行い、濾過単離して式(22)の化合物を得た。

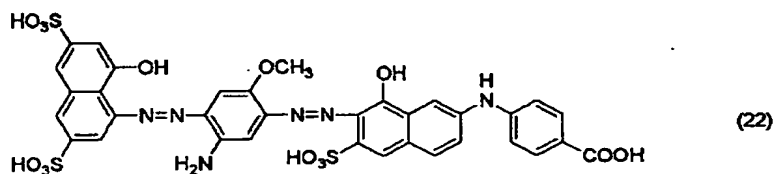
【0072】

【化24】

(10)

17

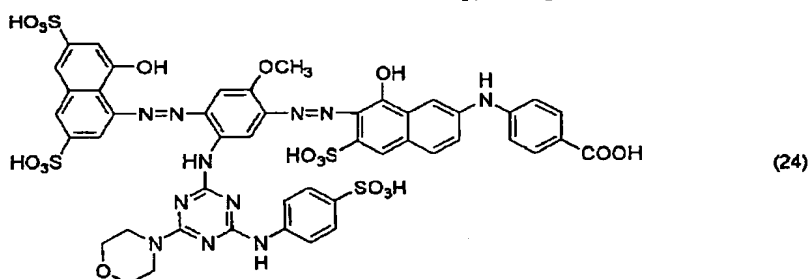
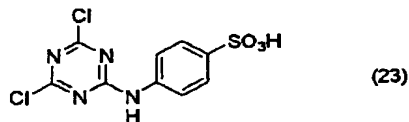
18



【0073】 (4) 0℃の氷水100部に塩化シアヌル5.5部を1時間懸濁した。水100部に4-アミノベンゼンスルホン酸5.1部を中性で溶解し、先の懸濁液に注加した。次に水酸化ナトリウムでpH3.0に調整後、室温で4時間攪拌し、式(23)の化合物の水溶液250部を得た。

【0074】

【化25】



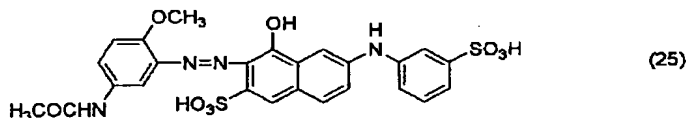
【0077】 実施例2

(1) 3-アミノ-4-メトキシアセトアニリド90部を水1500部に1時間懸濁後、塩酸150部を注加する。次に氷を加えて0℃に冷却後、亜硝酸ナトリウム35.0部を加え、5℃以下でジアゾ化する。得られたジアゾニウム塩水溶液を、7-(3'-スルホフェニル)アミノ-1-ヒドロキシナフタレン-3-スルホン酸(以下、これをメタニルガンマー酸とする)195部の\*

\*アルカリ性水溶液に15~25℃で滴下する。滴下中はカップリングのpH値を炭酸ナトリウムにてpH8.5~9.5に保持する。滴下終了後、更に15~25℃で3時間、pH8.5~9.5で攪拌しカップリング反応を完結させる。このあと塩化ナトリウムを加え塩析を行い、濾過単離して式(25)の化合物を264部得た。

【0078】

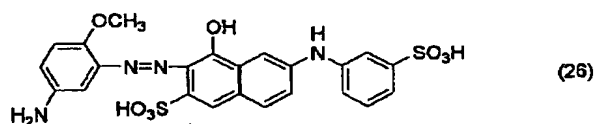
【化27】



【0079】 (2) 上記(1)で得られた式(25)の化合物45.5部を水500部に溶解し、塩酸を100部加え、加熱して95℃に調整した。90~95℃で8時間加熱し加水分解した。このあと冷却し、水酸化ナトリウムを加えてpH7.0に中和後、塩化ナトリウムを加えて塩析を行い、濾過単離して式(26)の化合物を30.2部得た。

【0080】

【化28】

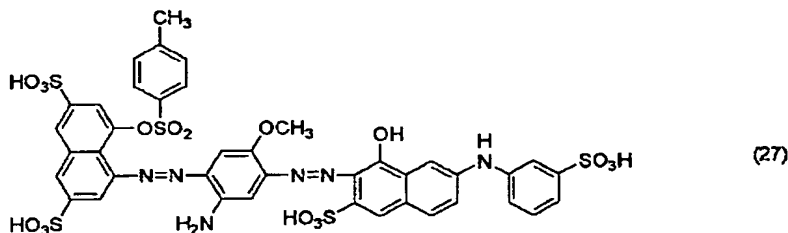


【0081】 (3) 実施例1の(1)と同様に、式(19)の化合物10.5部をジアゾ化し、上記(2)で得られた式(26)の化合物12.1部のアルカリ性水溶液に15~25℃で滴下した。滴下中はカップリングのpH値を炭酸ナトリウムにてpH7.5~8.5に保持

(11)

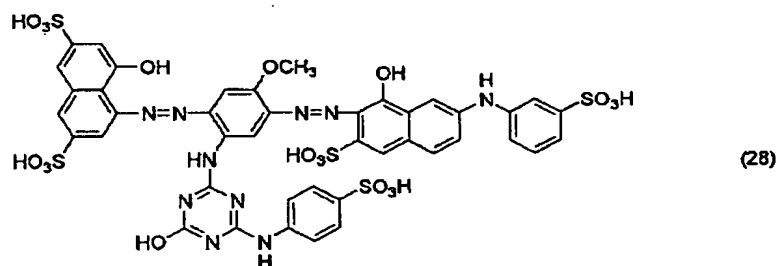
19  
した。滴下終了後、更に15～25℃で3時間、pH  
7.5～8.5で攪拌しカップリング反応を完結させ  
た。このあと塩化ナトリウムを加え塩析を行い、濾過単\*

20  
\*離して式(27)の化合物を20.3部得た。  
【0082】  
【化29】



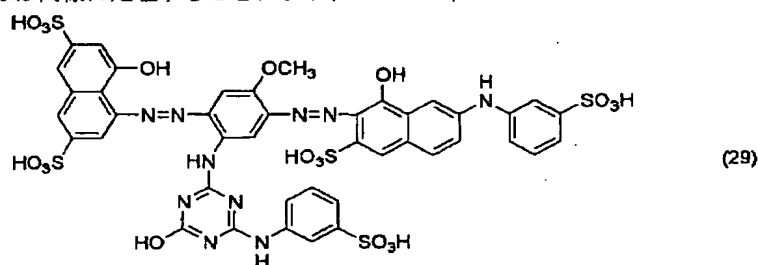
【0083】(4) 上記(3)で得られた式(27)の  
化合物9.5部を、実施例1の(4)で得られた式(2  
3)の化合物の水溶液7.8部に加え、炭酸ナトリウムで  
pH 7.5に調整した。次に50℃に加温し、pH 7.  
0～7.5、45～50℃で3時間縮合した。更に80  
℃に加温して、水酸化ナトリウムを加えてpH 11.0  
とした。80～85℃、pH 10.0～10.5で6時※

※間攪拌し加水分解を行った。このあと冷却し、塩酸を  
加えてpH 7.0に中和後、塩化ナトリウムを加えて塩  
析を行い、濾過単離して式(28)の化合物を得た。  
(λ<sub>max</sub> 611 nm、水中)  
【0084】  
【化30】



【0085】実施例3  
実施例2において、式(23)の化合物中の4-アミノ  
ベンゼンスルホン酸を3-アミノベンゼンスルホン酸と  
する以外は実施例2とほぼ同様に処理することにより、★<sup>30</sup>

★式(29)の化合物を得た。  
【0086】  
【化31】



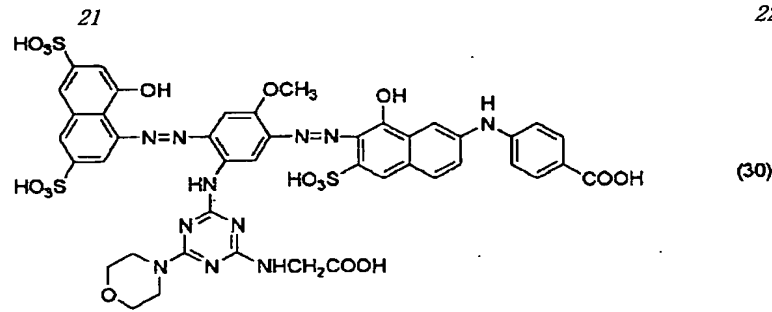
【0087】実施例4  
実施例1において、式(23)の化合物中の4-アミノ  
ベンゼンスルホン酸をグリシンとする以外は実施例1と  
ほぼ同様に処理することにより、式(30)の化合物を

得た。  
【0088】  
【化32】

40

(12)

22



(30)

## 【0089】実施例5

## (A) インクの作製

下記組成の液体を（インク時 pH = 8 ~ 10）調製し、\*

10 \* 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過する事により各インクジェット用水性インク組成物を得た。

【0090】

表 2

上記実施例で得られたジスアゾ化合物 （脱塩処理された物を使用）	4.5部
水+アンモニア水	76.5部
グリセリン	5.0部
尿素	5.0部
N-メチル-2-ピロリドン	4.0部
I PA	3.0部
ブチルカルビトール	2.0部
計	100部

## 【0091】(B) インクジェットプリント

インクジェットプリンタ（商品名 NEC社 PICT Y100L）を用いて、普通紙（キャノンプリンタペーパーA4 TLB5A4S（キャノン社製））、専用紙A（Color B J Paper LC101（キャノン社製））及び専用紙B（カラーイメージジェット用コート紙STX73A4（シャープ社製））、光沢紙A（プロフェッショナルフォトペーパー（キャノン社製））及び光沢紙B（PM写真用紙（エプソン社製））の5種の紙にインクジェット記録を行った。本発明の水溶性インク組成物（実施例1及び2）の記録画像の耐光試験、耐水試験（光沢紙以外）、耐オゾン試験（光沢紙のみ）及び演色性の試験を行なった。その結果を表3に示した。

【0092】比較対象として特開平2-140270号公報に記載化合物（比較例1）を同様のインク組成で本発明のブラックインクと光学濃度が合うように調整したインク組成物の記録画像の耐光試験、耐水試験、耐オゾン試験及び演色性の試験も行い、その結果も表3に示した。

## 【0093】(C) 記録画像の評価

## ① 耐光試験

カーボンアークフェードメーター（スガ試験機社製）を※

※用い、記録画像に40時間照射した。判定級は、JIS L-0841に規定されたブルースケールの等級に準じて判定するとともに、記録紙をGRETAG SPM 50（GRETAG社製）を用いて測色し前後の色差（ΔE）を測定した。

## ② 耐水試験

水を張ったビーカー中に記録紙を入れ、2分間攪拌した後取り出し風乾し、試験前後の変化をJIS変色度グレースケールで判定するとともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。

## ③ 耐オゾン試験

オゾンウェザーメーター（スガ試験機社製）を用い、記録画像を濃度4ppm、温度40℃、時間20時間の条件下で試験を行った。試験後上記の測色システムを用いて測色し前後の色差を測定した。

## ④ 演色性

標準光源の色相を基準にタングステン光下で見た場合の変色の程度を目視により判定した。

○ 色相変化小さい。

△ 色相変化やや大きい。

× 色相変化大。

【0094】

表 3

	耐光性	耐水性	耐オゾン性	演色性
実施例 1	判定値 (ΔE)	判定値 (ΔE)	ΔE	
普通紙	5級 (0.8)	1級 (23.1)	—	○
専用紙 A	4-5級 (2.9)	5級 (1.3)	—	○

(13)

23			24	
専用紙B	4-5級(2.8)	2級(10.3)	—	○
光沢紙A	4-5級(2.8)	5級(0.3)	8.5	○
光沢紙B	5級(1.5)	5級(0.5)	3.6	○
実施例2				
普通紙	5級(1.2)	1級(17.7)	—	○
専用紙A	5級(1.5)	5級(0.6)	—	○
専用紙B	5級(1.2)	3級(6.4)	—	○
光沢紙A	5級(0.8)	5級(0.4)	5.4	○
光沢紙B	5級(1.5)	5級(0.6)	1.7	○
比較例1		10		
普通紙	3級(6.8)	3級(6.2)	—	△
専用紙A	2級(11.5)	5級(1.0)	—	△
専用紙B	3級(9.8)	2級(10.3)	—	△
光沢紙A	3-4級(4.6)	5級(0.6)	24.5	△
光沢紙B	4級(3.1)	5級(0.6)	11.5	△

【0095】表3より、本発明の化合物を用いたブラックインクは、演色性が優れており、耐水性は光沢紙で極めて良好であり、耐光性も極めて良好で被記録材（普通紙も含む）によって差がみられず安定した品質を供給することが可能なインクである。また、光沢紙のみ試験を行った耐オゾン性も優れている。一方比較例1を用いて作製したインクでは、耐光性は使用する被記録材により品質のばらつきがみられ、また耐オゾン性も不良、演色性もやや不良の結果であった。

【0096】以上のことから本発明のジスアゾ化合物を用いたブラックインクは使用用途の範囲が広い非常に優れた黒色インクであることがわかる。

【0097】

【発明の効果】本発明の化合物は水溶解性に優れ、インク組成物製造過程でのメンブランフィルターに対する透過性が良好という特徴を有する。又、この化合物を使用した本発明のインク組成物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のインク組成物をインクジェット記録用のブラックインクとして使用した印刷物は耐光性及び耐オゾン性に優れ、マゼンタ、シアン及びイエロー染料と共に用いることで耐光性及び耐水性に優れたインクジェット記録が可能である。更に演色性も優れている。従って、本発明のインク組成物はインクジェット記録用ブラックインクとして極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマコード\* (参考)

C 0 7 D 251/54

C 0 9 B 62/09

A

C 0 9 B 62/09

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

F ターム (参考) 2C056 FC01

2H086 BA53 BA56

4H056 JA06 JB02 JC10

4J039 BA29 BC05 BC07 BC12 BC16

BC19 BC29 BC33 BC36 BC41

BC50 BC52 BC53 BC54 BC66

BC73 BC77 BC79 BE06 CA03

EA19 EA35 EA38 EA44 EA45

GA24